



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11319148 A**(43) Date of publication of application: **24.11.99**

(51) Int. Cl. **A63B 37/00**
A63B 37/04
A63B 37/12
C08L 9/00

(21) Application number: **10130211**(71) Applicant: **SUMITOMO RUBBER IND LTD**(22) Date of filing: **13.05.98**(72) Inventor: **SANO YOSHINORI**(54) **SOLID GOLF BALL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid golf ball having good production workability and excellent repulsion performance and durability.

SOLUTION: This multipiece solid golf ball consists of a core having at least one layer of the rubber layer obtd. from a polybutadiene mixture composed of (a) the polybutadiene which contains ⁸⁰% cis-1,4 bond, has a Mooney viscosity of 50 to 69 ML₁₊₄ (100°C) and is

synthesized by using a nickel-base catalyst and/or cobalt-base catalyst of 4.0 to 8.0 in the ratio (Mw/Mn) of a weight average mol.wt. (mol.wt. of) and a number average mol.wt. (Mn) and (b) the polybutadiene which contains at ⁴⁰% cis-1,4 bond, has a Mooney viscosity of 20 to 90 ML₁₊₄ (100°C) and is synthesized by using a lanthanoid catalyst at a weight ratio (a)/(b) of 30/70 to 90/10, unsatd. carboxylic acid, a metal salt of the unsatd. carboxylic acid, org. peroxide and inorg. filler.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 277: 1033-1037.

1997-1998 1999-2000 2001-2002 2003-2004

1881 1882

1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 26

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*)

1. The first step is to identify the key components of the system. This includes understanding the hardware, software, and data involved.

BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-319148

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 3 B 37/00

A 6 3 B 37/00

L

37/04

37/04

37/12

37/12

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 9/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-130211

(22) 出願日

平成10年(1998)5月13日

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 佐野 喜則

京都府福知山市堀2231-1

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ソリッドゴルフボール

(57) 【要約】

【課題】 本発明により、良好な製造作業性を有し、反発性能および耐久性に優れたソリッドゴルフボールを提供する。

【解決手段】 本発明は、(a)シス-1,4結合80%以上を含有し、ムーニー粘度50~69ML₁₊₄(100℃)を有し、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が4.0~8.0であるニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエン、および(b)シス-1,4結合少なくとも40%以上を含有し、ムーニー粘度20~90ML₁₊₄(100℃)を有するランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンの重量比(a)/(b)が30/70~90/10であるポリブタジエン混合物、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸の金属塩、有機過酸化物および無機充填剤を含有するゴム組成物から得られるゴム層を少なくとも一層有するコアと該コアを被覆するカバーから成ることを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボールに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)シス-1,4結合80%以上を含有し、ムーニー粘度50～69 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ を有し、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が4.0～8.0であるニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエン、および(b)シス-1,4結合少なくとも40%以上を含有し、ムーニー粘度20～90 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ を有するランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンの重量比(a)/(b)が30/70～90/10であるポリブタジエン混合物、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸の金属塩、有機過酸化物および無機充填剤を含有するゴム組成物から得られるゴム層を少なくとも一層有するコアと該コアを被覆するカバーから成ることを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボール。

【請求項2】 前記コアが初期荷重10kgfから終荷重130kgfを負荷したときまでの圧縮変形量2.0～6.0mmを有する請求項1記載のソリッドゴルフボール。

【請求項3】 前記カバーが、アイオノマー樹脂を主成分とする熱可塑性樹脂である請求項1記載のソリッドゴルフボール。

【請求項4】 (a)シス-1,4-結合80%以上を含有し、ムーニー粘度50～69 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ を有し、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が4.0～8.0であるニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエン、および(b)シス-1,4-結合少なくとも40%以上を含有し、ムーニー粘度20～90 $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ を有するランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンの重量比(a)/(b)が30/70～90/10であるポリブタジエン混合物、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸の金属塩、有機過酸化物および無機充填剤を含有するゴム組成物から得られるゴムから成ることを特徴とするワンピースソリッドゴルフボール。

【請求項5】 ボールが初期荷重10kgfから終荷重130kgfを負荷したときまでの圧縮変形量2.0～6.0mmを有する請求項4記載のワンピースソリッドゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、良好な製造作業性を有し、反発性能および耐久性に優れたソリッドゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、ツーピースゴルフボールやスリピースゴルフボール用のコア、ワンピースゴルフボール、または糸巻きゴルフボールの固体の芯部(ソリッドセンター)には、ニッケル系触媒またはコバルト系触媒を用いて合成されたシス-1,4結合80%以上を有するポリブタジエンを含有するゴム組成物が、高い反発性と耐久性を有しているのが好適に用いられている。また、ランタノイド触媒を用いて合成されるポリブタジエンについても同様の用途に使用し得ることが知られている。

【0003】例えば、特公平6-80123号公報には、(i)ニッケル系触媒及び/又はコバルト系触媒を用いて合成され、かつムーニー粘度 [$ML_{1+4}(100^{\circ}C)$] が70～100であるシス-1,4結合を少なくとも40%以上含有するポリブタジエンと、(ii)ランタン系希土類元素化合物からなる触媒を用いて合成され、かつムーニー粘度 [$ML_{1+4}(100^{\circ}C)$] が30～90であるシス-1,4結合を少なくとも40%以上含有するポリブタジエン、またはニッケル系触媒及び/又はコバルト系触媒を用いて合成され、かつムーニー粘度 [$ML_{1+4}(100^{\circ}C)$] が20～50であるシス-1,4結合を少なくとも40%以上含有するポリブタジエン、との混合物がゴルフボール用ゴム組成物として好適に用いられることが開示されている。しかしながら、上記(i)のポリブタジエンを用いる場合、得られたゴルフボールの反発性能に関して改善は見られるが、高いムーニー粘度を有する(ii)のポリブタジエンとの混合物を用いる場合、製造作業性が大きく低下する。

【0004】特許第2644226号公報には、ムーニー粘度 [$ML_{1+4}(100^{\circ}C)$] が45～80、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が4.0～8.0、およびシス-1,4結合を少なくとも80%以上有するポリブタジエンがゴルフボールに好適に用いられることが開示されている。このようなポリブタジエンを用いると十分な特性のゴルフボールが得られるが、反発性能や耐久性に関して更に改善の余地が存在する。

【0005】特許第2678240号公報には、40%を越えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ニッケルまたはコバルト触媒作用によるポリブタジエン85～15phrと、40%を越えるシス-1,4含有量および50未満のムーニー粘度を有する、ランタノイド触媒作用によるポリブタジエン15～85phr、との混合物がゴルフボール製品に好適に用いられることが開示されている。しかしながら、上記ポリブタジエンの混合物を用いる場合、得られたゴルフボールの反発性能や耐久性に関して十分な性能は得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来のゴルフボールの有する問題点を解決し、良好な製造作業性を有し、反発性能および耐久性に優れたソリッドゴルフボールを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、ニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエンとランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンとの混合物を含有するゴム組成物を使用し、2種類のポリブタジエンのムーニー粘度および重量比と、ニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエンの重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)とを特定範囲に規定する

ことにより、良好な製造作業性を有し、反発性能および耐久性に優れたソリッドゴルフボールが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(a)シス-1,4結合80%以上を含有し、ムーニー粘度50~69 ML_{1+4} (100℃)を有し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が4.0~8.0であるニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエン、および(b)シス-1,4結合少なくとも40%以上を含有し、ムーニー粘度20~90 ML_{1+4} (100℃)を有するランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンの重量比(a)/(b)が30/70~90/10であるポリブタジエン混合物、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸の金属塩、有機過酸化物および無機充填剤を含有するゴム組成物から得られるゴム層を少なくとも一層有するコアと該コアを被覆するカバーから成ることを特徴とするマルチピースソリッドゴルフボールに関する。

【0009】本発明は更に、(a)シス-1,4-結合80%以上を含有し、ムーニー粘度50~69 ML_{1+4} (100℃)を有し、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が4.0~8.0であるニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエン、および(b)シス-1,4-結合少なくとも40%以上を含有し、ムーニー粘度20~90 ML_{1+4} (100℃)を有するランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンの重量比(a)/(b)が30/70~90/10であるポリブタジエン混合物、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸の金属塩、有機過酸化物および無機充填剤を含有するゴム組成物から得られるゴムから成ることを特徴とするワンピースソリッドゴルフボールに関する。

【0010】上述のように、本発明の特定のポリブタジエンの混合物を用いるゴム組成物は、それを加熱加圧成形してゴルフボールとすると、ワンピースソリッドゴルフボールになる。また、ゴム製コアと熱可塑性樹脂製のカバーから成る、ツーピースソリッドゴルフボールやスリーピースソリッドゴルフボール等のマルチピースソリッドゴルフボールのコアの少なくとも一部または全部を上記ゴム組成物から形成してもよい。以下、簡略化のため、ツーピースソリッドゴルフボールのコアへの使用を中心に説明する。

【0011】本発明のソリッドゴルフボールは、上記のようなゴム組成物を加硫成形して得られたコア上にカバーを被覆して形成される。本発明のコアは、ポリブタジエン混合物、不飽和カルボン酸または不飽和カルボン酸の金属塩、有機過酸化物、無機充填剤、要すれば老化防止剤等を含有するゴム組成物を加硫成形することにより得られる。

【0012】本発明のコア用ゴム組成物に用いられるポリブタジエン混合物は、(a)シス-1,4結合80%以上を含有し、ムーニー粘度50~69 ML_{1+4} (100℃)を有し、重量

平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が4.0~8.0であるニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエン、および(b)シス-1,4結合少なくとも40%以上を含有し、ムーニー粘度20~90 ML_{1+4} (100℃)を有するランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンから成る。

【0013】本発明においてポリブタジエン(a)の合成に用いられるニッケル系触媒としては、例えば、担体としてのケイソウ土上にニッケルを付けたニッケルケイソウ土のような一成分系、ラネーニッケル/四塩化チタンのような二成分系、ニッケル化合物/有機金属/三フッ化ホウ素エーテラートのような三成分系触媒が挙げられる。ニッケル化合物の例としては、担体付還元ニッケル、ラネーニッケル、酸化ニッケル、カルボン酸ニッケル、有機ニッケル錯塩等が用いられる。また、有機金属の例としては、トリアルキルアルミニウム、例えばトリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム等；アルキルリチウム、例えばn-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、1,4-ブタンジリチウム等；ジアルキル亜鉛、例えばジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等；が挙げられる。

【0014】これらのニッケル系触媒存在下におけるブタジエンの重合は、一般に、反応器にブタジエンモノマーを、オクタン酸ニッケルやトリエチルアルミニウム等の触媒を通常溶媒と共に加え、所望のムーニー粘度が得られるように、反応温度を5~60℃、反応圧力を1~約70気圧の範囲内で調節して行う。

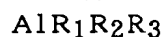
【0015】本発明においてポリブタジエン(a)の合成に用いられるコバルト系触媒としては、金属コバルトまたはコバルト化合物、例えばラネーコバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、炭酸コバルト、リン酸コバルト、フタル酸コバルト、コバルトカルボニル、アセチルアセトン酸コバルト、ジエチルジチオカルバミン酸コバルト、コバルトジニトロシクロリド等が挙げられる。特に、これらのコバルト化合物と、ジアルキルアルミニウムモノクロリド、例えばジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド等；トリアルキルアルミニウム、例えば、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム等；アルキルアルミニウムセスキクロリド、例えばエチルアルミニウムセスキクロリド；塩化アルミニウム等；との組合せが、シス-1,4結合型の重合体を得る触媒として好ましい。これらのコバルト系触媒存在下におけるブタジエンの重合は、ニッケル系触媒の場合とほぼ同様の方法により行われる。

【0016】このようにして得られたポリブタジエン(a)は、シス-1,4-結合80%以上を含有し、ムーニー粘度

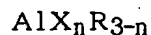
50~69、好ましくは52~67、より好ましくは55~67ML 1+4(100℃)を有し、分子量分布の指数となる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)4.0~8.0、好ましくは4.0~7.0、より好ましくは4.0~6.0を有する。ポリブタジエン(a)のムーニー粘度が50より低い場合、製造作業性は良好となるが、反発性能が低下し、69より高い場合、十分な反発性能は得られるが、製造作業性が低下して生産性が低下する。ポリブタジエン(a)のMw/Mnが4.0より小さいと、製造作業性が低下し、8.0より大きいと製造作業性は良好であるが、反発性能が低下する。

【0017】ここで、「ムーニー粘度」とは、回転式可塑性計の1種であるムーニー粘度計で測定される工業的な粘度の指標であり、配合ゴム粘度の測定にゴム工業においてよく用いられる。円筒形のダイスとその中央においたロータによって形成される空隙に配合ゴムを密閉充填し、試験温度100℃、予備加熱時間1分間、ロータの回転時間4分間、回転数2rpmでロータを回転したときに生じるトルク値により得られる。単位記号としてML 1+4(100℃)、ここでMはムーニー粘度、Lはロータの形状であり大ロータ(L形)を表し、(1+4)は予備加熱時間1分間、ロータの回転時間4分間を表し、100℃は試験温度を表す、を用いる(JIS K 6300)。

【0018】本発明においてポリブタジエン(b)の合成に用いられるランタノイド触媒としては、ランタノイド化合物、有機アルミニウム化合物、ルイス塩基、要すればルイス酸を組合せたものが用いられる。ランタノイド化合物としては、原子番号57~71の希土類金属のハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコール、チオアルコール、アミド等が挙げられ、上記希土類金属としてはネオジウムが好ましい。有機アルミニウム化合物としては、一般式：



(式中、R₁、R₂、R₃は、互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して水素または炭素数1~8の炭化水素基である)で表される。ルイス塩基は、ランタノイド化合物を錯体化するのに用いられ、アセチルアセトン、ケトン、アルコール等が好適に用いられる。ルイス酸としては、一般式：



(式中、Xはハロゲンであり、Rは炭素数1~20の、アルキル基、アリール基、またはアラールキル基であり、nは1、1.5、2または3である)で表されるハロゲン化アルミニウム、または四塩化ケイ素、四塩化錫、四塩化チタン等が挙げられる。

【0019】これらのランタノイド触媒存在下でブタジエンを重合する場合、ブタジエン/ランタノイド化合物の比率は通常モル比で $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^6$ 、好ましくは $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ である。有機アルミニウム化合物/ランタノイド化合物の比率はモル比で5~500、好ましく

は10~300である。ルイス塩基/ランタノイド化合物の比率はモル比で0.5以上、好ましくは1~20である。ルイス酸を使用する場合は、そのルイス酸中のハロゲン化物/ランタノイド化合物の比率はモル比で1~10、好ましくは1.5~5である。上記ランタノイド触媒は、ブタジエンの重合の際に、有機溶媒、例えばn-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、トルエン、キシレン、ベンゼン等に溶解した状態で用いても、またはシリカ、マグネシア、塩化マグネシウム等の適当な担体上に担持させて用いてもよい。重合条件としては、溶液重合または塊状重合のどちらであってもよく、重合温度は-30~150℃であり、重合圧力は他の条件に依存して任意に選択してもよい。

【0020】このようにして得られたポリブタジエン(b)は、シス-1,4-結合40%以上を含有し、ムーニー粘度20~90、好ましくは25~80、より好ましくは30~70ML 1+4(100℃)を有する。ポリブタジエン(b)のムーニー粘度が20より低い場合、製造作業性は良好となるが、所望の反発性能が得られず、90より高い場合、十分な反発性能は得られるが、製造作業性が低下する。

【0021】本発明において、ポリブタジエン混合物中のポリブタジエン(a)とポリブタジエン(b)の重量比(a)/(b)は、30/70~90/10、好ましくは40/60~75/25、より好ましくは45/55~65/35である。ポリブタジエン混合物の総重量に対して、ポリブタジエン(a)が30重量%未満およびポリブタジエン(b)が70重量%を越えると、反発性能が低下し、ポリブタジエン(b)が10重量%未満およびポリブタジエン(a)が90重量%を越えると、製造作業性が低下する。

【0022】本発明において、不飽和カルボン酸の金属塩を共架橋剤として用いるが、不飽和カルボン酸としては、炭素原子3~8個を有する、アクリル酸、メタクリル酸、ケイヒ酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、特にアクリル酸とメタクリル酸が好ましい。金属塩としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、錫、ジルコニウム、カドミウム塩等が挙げられるが、特にナトリウム、亜鉛、マグネシウム塩が好ましい。配合量はポリブタジエンゴム混合物100重量部に対して、10~60重量部、好ましくは15~45重量部である。60重量部を越えると硬くなり過ぎて打球感が悪くなる。10重量部より少ないと反発が悪くなり飛距離が低下する。

【0023】本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物に用いられる有機過酸化物は、架橋剤として作用し、例えばジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン等が挙げられ、ジクミルパーオキシドが好適である。配合量はポリブタジエンゴム混合物10

0重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5.0重量部である。0.1重量部より少ないと軟らかくなり過ぎて反発が悪くなり飛距離が低下する。10重量部を越えると硬くなり過ぎ、打球感が悪くなる。

【0024】無機充填剤としては、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ等が挙げられる。配合量は、ポリブタジエンゴム混合物100重量部に対して、3~70重量部、好ましくは5~50重量部である。3重量部より少ないと、得られたゴルフボールが軽くなり過ぎ、70重量部を越えると得られたゴルフボールが重くなり過ぎる。

【0025】更に本発明のソリッドゴルフボール用ゴム組成物には、老化防止剤またはしゃく解剤、その他ソリッドゴルフボールのコアの製造に通常使用し得る成分を適宜配合してもよい。尚、老化防止剤は0.2~1.5重量部が好ましい。

【0026】本発明のコアは初期荷重10kgfを負荷した状態から終荷重130kgfを負荷したときまでの圧縮変形量2.0~6.0mm、好ましくは2.2~5.5mm、より好ましくは2.5~4.5mmを有する。コアの圧縮変形量が2.0mmより小さいと硬過ぎて打撃時のフィーリングが悪くなり、6.0mmより大きいと軟らか過ぎて反発性能が低下する。尚、ワンピースゴルフボールの場合は、ゴルフボール自体が上記性能を示す。

【0027】次いで、上記のようなゴム組成物から得られたコア上にはカバーを被覆する。本発明に用いられるカバーは、ソリッドゴルフボールのカバー材として通常使用されるエチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、またはエチレン-アクリル酸またはメタクリル酸-アクリル酸エステル三元共重合体のカルボン酸の一部を金属イオンで中和したアイオノマー樹脂、またはその混合物が用いられる。上記の中和する金属イオンとしては、アルカリ金属イオン、例えばNaイオン、Kイオン、Liイオン等；2価金属イオン、例えばZnイオン、Caイオン、Mgイオン等；およびそれらの混合物が挙げられるが、Naイオン、Znイオン、Liイオン等が反発性、耐久性等からよく用いられる。

【0028】上記アイオノマー樹脂の具体例としては、例えば三井デュボンポリケミカル(株)から市販されているハイミラン1605(Na)、1707(Na)、AM7318(Na)、1706(Zn)、AM7315(Zn)、7317(Zn)、7311(Mg)、MK7320(K)や、三元共重合体系アイオノマー樹脂としてのハイミラン1856(Na)、1855(Zn)、ハイミランAM7316(Zn)等が挙げられ、米国デュボン社から市販されているサーリン8920(Na)、8940(Na)、AD8512(Na)、9910(Zn)、AD8511(Zn)、7930(Li)、7940(Li)や、三元共重合体系アイオノマーとしてのサーリンAD8265(Na)、サーリンAD8269(Na)等が挙げられ、エクソン(Exxon)化学社から市販されているアイオテック(IOTEC)7010(Zn)、8000(Na)等が挙げられる。尚、上記アイオノマー樹脂の商

品名の後の括弧()内に記載したNa、Zn等はそれらの中和金属イオン種を示している。これらのアイオノマーは、上記例示のものをそれぞれ単独または2種以上の混合物として用いてもよい。上記アイオノマー樹脂は、カバー用樹脂全体の50%以上、好ましくは80%以上である。

【0029】また、本発明では、上記アイオノマー樹脂の性能改善を目的として適宜、各種熱可塑性樹脂、例えばスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ウレタン系樹脂等をブレンドしてもよい。上記熱可塑性樹脂の具体例として、官能基変性したスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体または官能基変性したスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体が好ましい。それらの具体例として、(株)クラレから商品名「HG-252」で市販されている水素添加したスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体で末端にOH基を付加したものや、ダイセル化学工業(株)から商品名「エポフレンドAT014」、「エポフレンドAT015」、「エポフレンドAT000」等で市販されているエポキシ基を含有するポリブタジエンブロックを有するスチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)構造のブロック共重合体や商品名「エポフレンドAT018」、「エポフレンドAT019」等で市販されているエポキシ基を含有するポリブタジエンブロックの一部を水素添加したSBS構造のブロック共重合体等が挙げられる。

【0030】また、本発明において、上記カバー用組成物には、主成分としての上記樹脂の他に必要に応じて、硫酸バリウム等の充填剤や二酸化チタン等の着色剤や、その他の添加剤、例えば分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤並びに蛍光材料または蛍光増白剤等を、ゴルフボールカバーによる所望の特性が損なわれない範囲で含有していてもよいが、通常、着色剤の配合量は0.01~10.0重量部が好ましい。

【0031】本発明のカバーは、ゴルフボールのカバーの形成に使用されている一般に公知の方法を用いて行うことができ、特に限定されるものではない。カバー用組成物を予め半球殻状のハーフシェルに成形し、それを2枚用いてコアを包み、130~170℃で1~15分間加圧成形するか、または上記カバー用組成物を直接コア上に射出成形してコアを包み込む方法を用いてもよい。カバー層の厚さは0.5~3.0mmが好ましく、カバー層を被覆する際に通常、ディンプルと呼ばれるくぼみを多数表面上に形成する。本発明のゴルフボールは美観を高め、商品価値を上げるために、通常ペイント仕上げ、マーキングスタンプ等を施されて市場に投入される。

【0032】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】(調製例1~3)ポリブタジエンの調製以下の表1に示した反応条件を用いて、調製例1~3の

ポリブタジエンを調製し、得られたポリブタジエンのムーニー粘度、シス-1,4結合含有率、並びに数平均分子量、重量平均分子量およびそれらの比を測定し、その結果を同表に示した。
【0034】
【表1】

ポリブタジエン	調製例1	調製例2	調製例3
触媒	ニッケル系	コバルト系	ランタノイド
ムーニー粘度 (注1)	60	58	63
(ML ₁₊₄ (100°C))			
シス-1,4結合含有率(%) (注2)	96	97	98
重量平均分子量(Mw) (注3)	61×10 ⁴	51×10 ⁴	46×10 ⁴
数平均分子量(Mn) (注3)	12×10 ⁴	9×10 ⁴	13×10 ⁴
比(Mw/Mn)	5.1	5.7	3.5

(注1)測定方法：JIS K 6300準拠

(注2)測定方法：NMR（核磁気共鳴吸収法）

(注3)測定方法：GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）

【0035】（実施例1～5および比較例1～4）

コアの作製

上記のように得られた調製例1～3のポリブタジエンを用いて、以下の表2に示した配合のコア用ゴム組成物を混練し、160℃で25分間加熱プレスすることにより直径3※20

※9.0mmおよび重量36.4gのコアを得た。得られたコアの圧縮変形量および反発係数を測定し、その結果を表5および表6に示した。試験方法は後記の通り行った。

【0036】

【表2】

コア配合	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
ポリブタジエンゴム									
調製例1	80	—	50	40	—	100	—	—	20
調製例2	—	70	—	—	35	—	100	—	—
調製例3	20	30	50	60	75	—	—	100	80
アクリル酸亜鉛	30	30	30	30	30	30	30	30	30
酸化亜鉛	18	18	18	18	18	18	18	18	18
ジクミルパーオキシド	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
老化防止剤 (注4)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

(注4) 吉富製薬(株)製のヨシノックス425

【0037】カバー用組成物の調製

以下の表3に示すカバー用配合材料を二軸混練押出機によりミキシングし、ペレット状のカバー用組成物を得た。押出条件は、

スクリー径 45mm
スクリー回転数 200rpm

★スクリーL/D 35

であり、配合物は押出機のダイの位置で200～260℃に加熱された。

【0038】

【表3】

カバー配合	重量部
ハイミラン1605 (注5)	50
ハイミラン1706 (注6)	50
酸化チタン	2.0

(注5)三井デュポンポリケミカル(株)製のナトリウムイオン中和エチレン-メタクリル酸共重合系アイオノマー樹脂

(注6)三井デュポンポリケミカル(株)製の亜鉛イオン中和エチレン-メタクリル酸共重合系アイオノマー樹脂

【0039】ゴルフボールの作製

上記のように得られたコア上に、上記カバー用組成物を射出成形により被覆し、直径42.7mmおよび重量45.4gの

ツープースソリッドゴルフボールを得た。得られたゴルフボールのコンプレッション、反発係数および耐久性を測定し、その結果を表5に示した。試験方法は後記の通

り行った。

【0040】（実施例6および比較例5）表1に示したポリブタジエンを用いて、以下の表4に示した配合のボール用ゴム組成物を混練し、170℃で20分間加熱プレスすることにより直径42.7mmおよび重量45.4gのワンピースソリッドゴルフボールを得た。得られたゴルフボール*

*のコンプレッション、反発係数および耐久性を測定または評価し、その結果を表6に示した。試験方法は後記の通り行った。

【0041】

【表4】

ボール配合	実施例6	比較例5
ポリブタジエンゴム		
調製例1	80	100
調製例2	—	—
調製例3	20	—
メタクリル酸	25	25
酸化亜鉛	26	26
ジクミルバーオキシド	1.0	1.0

【0042】（試験方法）

①コア圧縮変形量

コアに初期荷重10kgfから終荷重130kgfを負荷したときまでの圧縮変形量を測定した。

②反発係数

圧縮空気式レジリエンスガンを用いて測定した。

③ボールコンプレッション

PGA方式により測定した。

④耐久性

ツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブ（ドライバー）を取付け、ゴルフボールをヘッドスピー※

※45m/秒で繰返し打撃し、割れが生じるまでの回数を調べた。その結果を、比較例1の割れが生じるまでの回数を100とした時の指数で示した。

⑤ロール作業性

20 ゴム組成物をロールにより混練する際の作業性を、以下の判定基準に従って評価した。

判定基準

○ … 作業性良好

× … ロールに巻き付きにくく、作業性悪い

【0043】（試験結果）

【表5】

試験項目	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
（コア）									
圧縮変形量(mm)	2.95	3.00	2.98	3.05	3.02	2.95	3.00	2.98	3.02
反発係数	0.794	0.795	0.794	0.793	0.795	0.789	0.788	0.788	0.789
（ゴルフボール）									
コンプレッション	96	95	95	94	94	96	95	95	95
反発係数	0.786	0.788	0.787	0.785	0.788	0.789	0.788	0.788	0.789
耐久性	120	110	115	115	110	100	103	100	102
ロール作業性	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0044】

★ ★ 【表6】

試験項目	実施例6	比較例5
（ゴルフボール）		
コンプレッション	96	95
反発係数	0.685	0.670
耐久性	115	100
ロール作業性	○	×

【0045】以上の結果より、本発明のニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒とランタノイド触媒との2種類の触媒系を用いて合成されたポリブタジエンの混合物をコアに用いた実施例1～5のツーピースソリッドゴルフボールは、比較例1～4のゴルフボールに比べ

て、反発性能、耐久性およびロール作業性に優れていることが認められた。

【0046】比較例1および2のゴルフボールは、ニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒のみを用いて合成されたポリブタジエンを用いており、比較例3はラ

ンタノイド触媒のみを用いて合成されたポリブタジエンを用いており、比較例4はニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエンが少なく、ランタノイド触媒を用いて合成されたポリブタジエンが多い。

【0047】更に、本発明のニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒とランタノイド触媒との2種類の触媒系を用いて合成されたポリブタジエンの混合物を用いた実施例6のワンピースソリッドゴルフボールは、ニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒のみを用いて合成されたポリブタジエンを用いた比較例5のワンピースソリッドゴルフボールに比べて、反発性能および耐久

性に優れていることが認められた。

【0048】

【発明の効果】本発明のソリッドゴルフボールは、ニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒とランタノイド触媒との2種類の触媒系を用いて合成されたポリブタジエンの混合物を使用し、両方のポリブタジエンのムーニー粘度およびニッケル系触媒および/またはコバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)を特定範囲に規定することにより、製造作業性、反発性能および耐久性を向上させ得たものである。